

Raport științific

privind implementarea proiectului în perioada octombrie – decembrie 2011
Titlul proiectului: "Cercetări avansate privitoare la comportarea sistemelor polimerice multicomponente sub acțiunea controlată a factorilor de mediu"

Activitățile prevăzute în cadrul obiectivelor propuse au fost realizate și sunt prezentate succint în acest raport.

Obiective:

1. Analiza comparativă a stadiului actual privind comportarea polimerilor sub acțiunea factorilor de mediu
2. Documentare în domeniul tehnicilor și metodelor instrumentale moderne
3. Implementarea unui plan managerial și administrativ

Introducere

Stabilirea rezistenței materialelor polimerice la îmbătrânire sub acțiunea factorilor de mediu a capatat în prezent valențele unei științe noi. Ea se ocupă de urmărirea modificărilor fizico-chimice sau/si structurale produse prin expunerea polimerilor la principalii factori degradativi cu care acționează mediul inconjurator: lumina, căldura și umiditatea. Este cunoscut faptul că factorii de mediu specificați induc efecte negative asupra materialelor polimerice, ce pot varia de la modificarea proprietăților de suprafață ale acestora (culoare, luciu, unghi de contact), cu implicații nefavorabile asupra aspectului estetic al materialului respectiv până la deteriorarea totală a proprietăților mecanice și scurtarea prematură a duratei de viață a produsului respectiv. Degradarea materialelor polimerice reprezintă totalitatea proceselor complexe, a reacțiilor și a modificărilor ce au loc în structura chimică, morfologia și proprietățile acestora, sub acțiunea diferiților agenți degradativi. În urma procesului de degradare rezultă produse care își păstrează caracterul macromolecular dar ale căror proprietăți fizice și chimice sunt modificate. Efectele degradării apar după o perioadă de timp, numită perioadă de inducție și constau în modificarea tuturor proprietăților macroscopice, urmată de obicei de dezintegrare. Această perioadă de inducție coincide cu timpul de viață al materialului, acesta fiind considerat ca timpul scurs până la pierderea a 50% din proprietățile inițiale. S-a arătat că acțiunea combinată a doi sau mai mulți agenți de stres conduce la o creștere a vitezei de îmbătrânire și o scurtare a timpului de viață. Structura chimică a polimerilor este importantă în evaluarea gradului de degradare atât la degradarea artificială cât și în procesele de degradare biologică. Evaluarea efectului factorilor de mediu asupra proprietăților materialelor polimerice se poate realiza prin teste de laborator, de îmbătrânire accelerată și prin teste de îmbătrânire naturală. Formarea produsilor de degradare depinde de tipul polimerului, mecanismul de dezintegrare și de tipul aditivului prezent în material. Amestecurile formate din polimeri sintetici/polimeri naturali reprezintă o nouă clasă de materiale, cu aplicații ca biomateriale. Aplicațiile importante ale acestor materiale polimerice se datorează proprietăților mecanice superioare, ușurii fabricării și pretului de cost redus. Polimerii naturali, ca resurse pentru aplicații biotehnologice și biomedicale, au fost pe larg studiați, datorită unor proprietăți unice care includ, de exemplu, netoxicitatea lor, degradabilitatea și compatibilitatea biologică.

2. Comportarea polimerilor sub acțiunea factorilor de mediu

Îmbătrânirea reprezintă o denumire generică utilizată pentru a defini degradarea lentă a diferitelor materiale polimerice expuse la acțiunea factorilor de mediu. Mecanismul procesului de degradare depinde de tipul materialului, dar este cauzat de o combinație de obicei sinergică a factorilor naturali care includ umiditatea, lumina solară, încălzirea/răcirea, agenții chimici, agenții biologici și abraziunea prin expunerea la vânt.

Reacțiile fotochimice primare au loc ca rezultat a activării macromoleculilor prin absorbția directă de radiații luminoase. În atmosfera inertă de azot sau argon există posibilitatea producerii reacțiilor degradative propriu-zise de tipul scindării macromoleculilor și reticularilor, în timp ce în prezența aerului la degradare participă și oxigenul ce este capabil să inițieze procese foto-oxidative. Procesele de degradare foto-oxidativă a polimerilor se desfășoară prin intermediari radicalici, desfășurându-se aproape de fiecare dată prin parcurgerea etapelor unui mecanism în lanț (Figura 1).

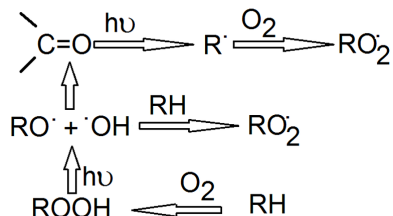


Figura 1. Mecanismul procesului de degradare foto-oxidativă a polimerilor

Alcoolul polivinilic (PVA) este un polimer cu o serie de caracteristici excepționale (capacitate de formare a filmelor, proprietăți de emulsifiere și adezive, rezistență la uleiuri, lipsa mirosului, netoxicitate, biodegradabilitate,

biocompatibilitate). Materialele polimerice pe baza de PVA sunt deseori expuse radiatiilor UV din spectrul luminii solare sau din surse artificiale. Uneori iradierea UV este folosita ca agent de reticulare pentru obtinerea de noi materiale din amestecuri ale unor polimeri. A fost studiata stabilitatea fotochimica a filmelor de PVA in prezenta colagenului. In acest sens, radiatiile UV au fost folosite pentru obtinerea unor filme ale amestecurilor de amidon/PVA. Incorporarea ligninei in filmele de PVA maresc stabilitatea termica a acestuia si are un rol protectiv fata de radiatiile UV. Stabilitatea fotochimica a PVA poate fi modificata prin incorporarea in cantitati mici a unor cromofori care absorb o cantitate mare de radiatii UV protejand astfel alcoolul polivinilic.

Ciclodextrinele sunt oligozaharide ciclice naturale si semi-sintetice, cu o cavitate centrala hidrofoba, capabile sa includa diverse molecule de aceeasi polaritate cu formarea de complexi de incluziune. Principalele aplicatii ale acestora se datoreaza proprietatilor de solubilizare si cresterii vitezei de dizolvare. In general, ciclodextrinele se prezinta sub forma de hidrati, continand diverse cantitati de apa, in functie de modul de obtinere si de conditiile de stocare. Astfel, analiza termogravimetrica si calorimetria diferentiala dinamica reprezinta principalele tehnici folosite la caracterizarea fizico-chimica a acestor oligozaharide, precum si a complexilor de incluziune. Pe langa aceste tehnici, in ultimul timp se folosesc diverse metode cuplate precum TG-FTIR, TG/DTA-FTIR, TG-MS, TG/DTA-MS, DTA sau DSC-XRD (difractie cu raze X pentru probe sub forma de pulbere). Toate aceste metode permit determinarea simultana a modificarilor de masa si de energie, impreuna cu identificarea structurala /functionala a probei si/sau a produsilor de descompunere. In general ciclodextrinele naturale au o comportare termica similara, diferite aparand doar in ceea ce priveste continutul de apa, temperaturile de degradare termica si pierderea de masa la anumite valori de temperatura.

Degradarea termica a β -ciclodextrinei se realizeaza in trei etape:

- pierderea de apa care are loc de la temperatura camerei pana la 120°C, in functie de conditiile in care are loc determinarea (creuzete cu capac sau descoperite, conditii statice sau dinamice);
- degradarea termica – acompaniata de oxidarea in aer – proces ce incepe peste 250°C in stare solida si continua in stare topita pana la aproximativ 300°C;
- arderea in aer la temperaturi de peste 300°C.

Lemnul este un compozit polimeric cu multiple aplicatii. Imbatranirea in acest caz este un proces de degradare la suprafata care este initiat in principal de radiatia solara, dar si de alti factori. Imbatranirea lemnului este determinata in principal de fractiunea de ultraviolet (UV) cu lungimea de unda mai mare de 300 nm din ansamblul spectrului solar, acest proces de foto-oxidare sau degradare fotochimica afectand numai suprafata lemnului. Degradarea lemnului incepe imediat dupa expunerea acestuia la radiatia solara, prin aparitia modificarilor de culoare, apoi suprafata incepe sa se erodeze lent. Radiatia UV prezinta energie suficienta pentru degradarea fotochimica a componentelor structurale din lemn (*lignina, celuloza si hemiceluloze*) – Figura 2. Polimerii din structura lemnului se comporta diferit in procesul de imbatranire - Figura 3. Variatiile de foto-stabilitate sunt determinate in principal de diferentele ca structuri chimice, si in particular de grupele functionale cromofore. Ioni metalici si alte impuritati care sunt introduse prin tratamentele lemnului pot initia deteriorarea acestuia la actiunea luminii. Modificarea chimica a lemnului prin diferite tratamente contribuie semnificativ la imbunatatirea stabilitatii dimensionale si la diminuarea actiunii factorilor de stres ce pot actiona asupra lemnului.

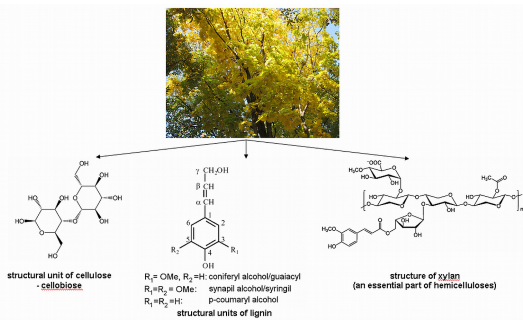


Figura 2. Structura chimica a peretelui celular din biomasa vegetala

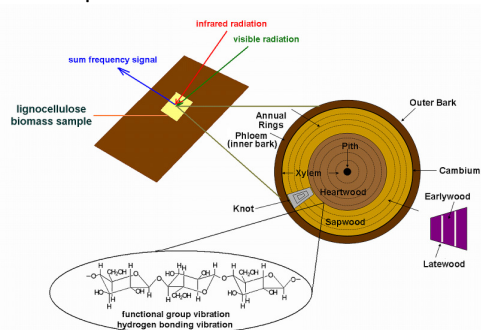


Figura 3. Reprezentarea schematica a actiunii luminii asupra biomasei lemnoase

Tendinta actuala de obtinere a unor sisteme multicomponente sensibile a dus la studiul sintezei de retele semi-interpenetrate tip polimer natural/polimer sintetic pe baza de colagen cu sensibilitate la modificarile conditiilor de mediu. Astfel de retele polimerice se pot obtine prin utilizarea in sinteza a unor polimeri sau monomeri senzitivi la modificarile parameterilor externi, precum temperatura, pH, compozitia chimica a solventului, prezenta campului electric sau a luminii, cu umflare reversibila si modificari a lanturilor polimerice. Din punct de vedere al aplicabilitatii retelele semi-interpenetrate pot fi folosite in diverse domenii, de la domenii medicale, precum farmacie, medicina regenerativa si ingrijire corporala, in agricultura si pana la purificarea apelor reziduale sau in obtinerea senzorialor.

Colagenul poate fi modificat pentru reticulari intra- si intermoleculare, ceea ce contribuie la formarea de fibrile si fibre macroscopice care pot servi la formarea de tesut. Reticularile suplimentare ale colagenului, prin tratarea cu agenti de reticulare (saruri bazice de crom, de aluminiu, cu aldehida formica, glutarica etc), prin tratamente fizice (iradiere UV, uscare prin inghetare, incalzire) sau prin amestecare cu alti polimeri (cu acid hialuronic, PLA, PGA, PLGA, chitosan) sunt menite sa sporeasca rezistenta mecanica si rezistenta la actiunea enzimelor, pentru a-i creste timpul de biodegradare, sa-i limiteze caracteristicile de umflare si sa-i scada solubilitatea. Toate procedeele de sterilizare a suporturilor pe baza de colagen produc, mai mult sau mai putin, modificari in structura colagenului, care-l fac mai susceptibil la degradarea enzimatica *in vivo*, reducand timpul disponibilitatii si proprietatile sale ca suport pentru regenerarea tesutului-gazda; cea mai mare acuratete si eficienta in sterilizarea colagenului o prezinta metoda expunerii la radiatii γ sau UV. La nivelul colagenului variatiile de temperatura pot determina modificari in regiunea nerasucita a celor trei lanturi polipeptidice. Unele proprietati, precum rezistenta mecanica ridicata, rezistenta la temperatura si la biodegradare a fibrelor de colagen sunt importante din punct de vedere industrial. Reticularia chimica *in vitro* a materialelor colagenice poate fi utilizata pentru imbunatatirea stabilitatii termice.

2. Metode de investigare a degradabilitatii

In ultimile decenii stiinta ce studiaza imbatranirea materialelor polimere si-a deplasat domeniul de interes de la simpla urmarire a modificarilor de proprietati ce au loc sub actiunea factorilor de mediu spre utilizarea tehnicilor moderne de investigatii structurale: spectroscopie IR cu transformata Fourier (FTIR), spectroscopie de masa (MS), spectrometrie de rezonanta magnetica nucleara ($^1\text{H-NMR}$), microscopie optica, electronica si de forta atomica cu ajutorul carora se stabilesc mecanismele reactiilor degradative. Se apeleaza de asemenea la metode matematice sofisticate care asigura posibilitatea prezicerii duratei de viata a materialelor studiate, proiectarea de materiale noi, durabile, cu durata de viata predeterminata, destinate unor conditii specifice de exploatare si cu impact negativ redus asupra mediului inconjurator. Analiza modificarilor chimice suferite de materialele polimere in timpul imbatranirii naturale sau accelerate nu este standardizata asa cum este cazul analizelor fizico-mecanice. Metoda FTIR permite realizarea de analize spectrale detaliate, atat calitative cat si cantitative. Spectrele FTIR sunt frecvent utilizate la urmarirea evolutiei procesului de degradare foto-chimica si foto-oxidativa a materialelor polimere. Folosirea spectrometriei FTIR prezinta avantaje majore fata de alte metode de investigare. Astfel, in acest caz probele pregatite sub forma de filme sau pastile potand fi intrebuintate dupa efectuarea analizei si pentru alte investigatii (Raman, microscopie optica etc.). Utilizarea metodei FTIR se poate extinde la studiul proceselor foto-chimice de suprafata prin introducerea unei celule cu reflectanta totala atenuata. Cu ajutorul celulei, radiatiile IR sunt facute sa patrunda la numai 20 μm in adancimea probei iar caracterizarea se face cu rezolutie superioara. Astfel, spectrele IR inregistrate cu un aparat FTIR prevazut cu celula cu reflectanta totala atenuata (ATR) permit identificarea grupelor functionale aflate in cantitati foarte mici, localizate la suprafata probelor. Procesele foto-oxidative ale polimerilor sunt limitate la straturile de suprafata din cauza proceselor de difuzie a oxigenului si a penetrabilitatii reduse a radiatiilor UV in masa materialului. Indicatii importante ale degradarii oxidative a polimerilor obtinute prin metodele FTIR si FTIR-ATR se obtin prin studierea atenta a regiunilor corespunzatoare grupelor carbonil si hidroxil. Exista posibilitatea efectuarii de comparatii intre intensitatile semnalelor din aceste regiuni cu ale altor semnale (ex: grupe vinilice, amidice, structuri aromatice sau alte functii chimice asociate cu produsele finale ale reactiilor de oxidare).

Valorile ridicate ale temperaturii sunt utilizate frecvent pentru accelerarea proceselor de imbatranire a materialelor polimere. Analiza termogravimetrica (TG) studiaza modificarile masei unui polimer in functie de temperatura. Din termograme se pot obtine date referitoare la: temperatura de inceput al descompunerii termice sau T_{onset} (definita ca fiind temperatura cea mai joasa la care se pot identifica pierderi de masa), T_{max} (temperatura la care reactiile de descompunere au loc cu viteza maxima). Pe o termograma se pot identifica una sau mai multe valori T_{max} in functie de numarul de etape de descompunere termica. Valorile T_{max} se identifica cu ajutorul curbei derivate (DTG). Se mai pot aprecia temperatura finala sau T_{end} definita ca fiind cea mai mica temperatura de la care nu mai sunt inregistrate pierderi semnificative de masa si a reziduului ramas la sfarsitul perioadei de descompunere termica. Prin aplicarea simultana a termogravimetriei (TG) si a calorimetriei diferentiale dinamice (DSC) pe aceiasi proba si folosind acelasi instrument de masura se obtin informatii suplimentare cu precizie mai mare fata de situatia in care acestea ar fi extrase din termograme inregistrate cu aparate separate. Analiza termica diferentiala (DTA) este o tehnica termo-analitica similara oarecum DSC. Tehnica cuplata TG-DTA permite identificare proceselor ce insotesc degradarea termica a probei spre deosebire de tehnica TG-DSC ce este recomandata a fi folosita pana la temperatura ce caracterizeaza inceputul degradarii termice. Se pot face aprecieri asupra fragmentarii legaturilor chimice si asupra unor reactii secundare cum sunt ciclizarile sau reticularile. Pentru identificarea produsilor gazosi rezultati la descompunerea termica aparatele de analiza termogravimetrica se pot cupla cu alte aparate cum sunt FTIR si/sau MS capabile sa caracterizeze structural produsele volatile degajate.

Prin spectroscopia fotoelectronica de raze X (XPS) se poate evalua raportul dintre atomii de oxigen si cei de carbon. Probele se analizeaza pana la adancimi de 100 Å. Desi XPS este superioara FTIR-ATR din punct de vedere al rezolutiei, totusi metoda nu patrunde suficient de mult in profunzimea probelor incat sa permita identificarea tuturor produsilor de oxidare. Un avantaj al XPS fata de FTIR este aceea ca metoda integreaza toate produsele de oxidare. In acelasi timp insa XPS nu poate servi la stabilirea mecanismelor de reactie in lipsa posibilitatilor de separare si de identificare a produselor de foto-degradare.

Este bine cunoscut faptul ca polimerii isi modifica **culoarea** sub actiunea radiatiilor UV. Cele mai cunoscute instrumente cu care se pot analiza variatiile de culoare sunt spectrofotometrele de reflexie si colorimetrele. Pentru aprecierea modificarilor de culoare se utilizeaza sistemul CIEL*a*b*. In CIEL*a*b* culorile ce apartin spectrului vizibil sunt exprimate intr-un spatiu tridimensional, pe trei axe perpendiculare. Fiecare culoare poate fi reprodusa prin combinarea parametrilor L*, a* si b*. In acest sistem pe axa verticala este reprezentata stralucirea (L*). Stralucirea este o marime adimensionala ce variaza intre limitele 100 si 0, valori ce corespund culorilor alb (100) si respectiv neagra (0). Parametri de culoare a* si b* sunt reprezentati pe celelalte doua axe orizontale perpendiculare. Astfel, factorul cromatic a* descrie pozitionarea culorii pe o scara ce variaza intre -a, valoare ce corespunde verdului pur, si +a, ce reprezinta culoarea rosu pur. Factorul cromatic b* poate varia de asemenea intre aceleasi limite dar valoarea -b semnifica albastru pur in timp ce +b reprezinta culoarea galben pur. O reprezentare sugestiva a sistemului CIEL*a*b* este redada in Figura 4:

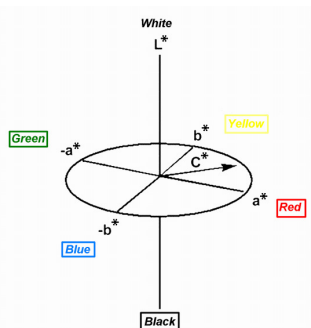


Figura 4. Reprezentarea schematică a sistemului CIEL*a*b*

Modificarea globală de culoare indusă de îmbătrânire se poate calcula conform ASTM D2244 cu formula:

$$\Delta E_{ab} = [(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2]^{1/2}$$

In formula prin ΔE s-a notat diferența de culoare, prin L_2^* , a_2^* și b_2^* parametri de culoare ai probei îmbătrânite iar L_1^* , a_1^* și b_1^* reprezintă parametri de culoare ai probei inițiale.

Ingalbenirea suprafețelor de polimer ce au suferit tratament fotochimic poate fi apreciată cu ajutorul indicelui de ingalbenire (YI). Valorile YI sunt utilizate în special pentru cuantificarea printr-un singur parametru a modificării culorii suprafețelor de polimeri expuse la soare, la lumina artificială sau la alți factori fizico-chimici care determină contaminarea suprafețelor materialelor polimerice cu produși de degradare. Aprecierea valorii indicelui de ingalbenire se poate face cu relația:

$$YI = 142.86 \times \frac{b}{L}$$

Indicele de alb (WI) poate fi calculat de asemenea cu ajutorul parametrilor rezultați la analiza culorii folosind formula:

$$WI = 100 - [(100 - L)^2 + a^2 + b^2]^{1/2}$$

O altă caracteristică a suprafețelor de polimeri ce se modifică sub influența luminii este **luciuul**. Din punct de vedere fizic luciuul unui material este o mărime complexă ce se asociază cu proprietățile suprafeței și cu modul cum suprafața modifică distribuția spațială a luminii reflectate.

Instrumentele folosite pentru urmărirea modificărilor de luciu se numesc "*gloss metre*". În principiu aceste aparate măsoară intensitatea luminii ce se reflectă sub un anumit unghi de pe suprafața analizată. Unghiul radiației incidente poate fi de 20°, 60° sau 80°. Cel mai adesea observațiile de luciu se fac sub unghiul de 60°.

De obicei luciuul suprafeței de polimer scade în timpul îmbătrânirii fotochimice. Scăderea este legată în special de mărirea rugozității suprafeței respective. Modificările de luciu la nivelul suprafeței îmbătrânite se evaluează procentual prin calcularea retenției luciuului $G_r(\%)$ din raportul dintre luciuul probei supuse îmbătrânirii (G_f) și luciuul probei inițiale (G_i).

$$G_r(\%) = \frac{G_f}{G_i} 100$$

Schema de functionare a unui *gloss-metru* este redată în Figura 5.

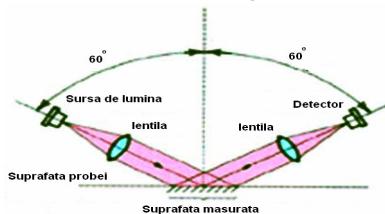


Figura 5. Schema de principiu a unui aparat destinat măsurării luciului unei suprafețe

Datele obținute prin folosirea metodelor de caracterizare sunt reprezentate de obicei în funcție de timpul de expunere. De cele mai multe ori ele sunt prelucrate prin metoda celor mai mici pătrate pentru stabilirea unei relații matematice între modificarea unei proprietăți și timpul de îmbătrânire. Relația matematică o dată stabilită permite extrapolarea datelor la durate ulterioare măsurătorilor în vederea prezicerii prin calcul a evoluției în timp a calitatilor materialului polimer. Astfel se fac predicțiile referitoare la timpul de expunere necesar pentru a se ajunge la un anumit grad de modificare a proprietăților urmărite. Investigatiile în vederea stabilirii de metode noi prin care să se asigure precizarea duratei de viață a materialelor polimerice cu grad de încredere ridicat se află în plină desfășurare. Se urmărește pe de o parte asigurarea durabilității produselor obținute din materiale polimerice prin stabilizare precum și dezvoltarea de noi produse cu durată de viață extinsă în aplicații tehnice.

3. Implementarea unui plan managerial și administrativ

Echipa de cercetare implicată în proiect a realizat următoarele activități:

- sedințe de lucru lunare cu membrii echipei;
- activități de consiliere a doctoranzilor de către cercetătorii seniori;
- organizarea de paneluri ale seniorilor din echipa pentru rezolvarea problemelor științifice;
- elaborarea unui articol și trimiterea spre publicare într-un jurnal de specialitate cotate ISI;
- prezentarea datelor preliminare prin participarea la o manifestare științifică (Zilele Universității „Al. I. Cuza” Iași);
- stabilirea și procurarea necesarului de materiale pentru desfășurarea programului de cercetare;
- planificarea resurselor umane, materiale și financiare pentru etapa următoare;
- planificarea activității de achiziție, întocmirea documentației pentru achiziții;
- urmărirea fluxului de aprovizionare și a modului de utilizare a fondurilor;
- întocmirea raportului de etapă.

Concluzii

Echipa de cercetare a realizat o bază de date cu informații recente în domeniul comportării polimerilor sub acțiunea factorilor de mediu. S-a realizat de asemenea documentare în domeniul tehnicilor și metodelor instrumentale moderne pentru definirea problemei de studiu și elaborarea planului experimental. În acest sens s-au procurat articole recente de specialitate iar pe baza acestora s-au selectat tehnicile și metodele de investigare a degradabilității sistemelor polimerice. În vederea dezvoltării și implementării structurii manageriale membrii echipei de cercetare s-au întrunit lunar și au stabilit planul de activități detaliat. S-a urmărit comunicarea eficientă și operativă a problemelor administrative, tehnice și financiare atât în interiorul echipei de cercetare, cât și cu autoritatea contractantă. Întreaga echipă de cercetare a fost implicată în elaborarea raportului de etapă. Tinerii doctoranzi din echipa au elaborat și prezentat 4 lucrări științifice sub îndrumarea cercetătorilor seniori în cadrul sesiunii de comunicări științifice organizate de Universitatea „Al.I.Cuza” Iași, Facultatea de Chimie – 28 octombrie, 2011 și au trimis un articol spre publicare într-un jurnal cu recunoaștere internațională.

Echipa de cercetare a îndeplinit obiectivele propuse cu un grad total de realizare.

Director proiect,
Dr. Dan Rosu